

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY - UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

François DUCASTELLE



1^{re} THÈSE : Propriétés électroniques des hydrures de métaux de transition.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 11 mai 1970 devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL

Président

LACOMBE

COSTA

} Examineurs.

O. N. E. R. A.
29, Avenue de la Division Leclerc,
92 CHATILLON

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550212_0052

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY - UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

François DUCASTELLE



1^{re} THÈSE : Propriétés électroniques des hydrures de métaux de transition.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 11 mai 1970 devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL

Président

LACOMBE

COSTA

} Examineurs.

O.N.E.R.A.
29, Avenue de la Division Leclerc,
92 CHATILLON

1970



Ce travail a été effectué à l'OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE RECHERCHES AEROSPATIALES. Je tiens à remercier son Directeur Général, M. le Professeur CASTAING, qui m'a permis de le mener à bien.

Je remercie tout particulièrement M. COSTA à qui revient l'idée de cette étude. Il m'a initié au travail expérimental et aidé constamment par ses critiques, exigences et conseils. Je lui dois aussi d'avoir participé à cette tâche stimulante qu'est le démarrage d'un laboratoire.

Je remercie également M. le Professeur FRIEDEL qui a accepté de diriger cette thèse et d'en suivre le déroulement.

Je voudrais enfin souligner combien ce travail doit à l'esprit d'équipe régnant dans le laboratoire de M. COSTA pendant sa mise en route et son développement. Je remercie donc MM. MARTIN, CASTAING et surtout M. CAUDRON dont les compétences m'ont été particulièrement précieuses : il a mis au point de nombreux appareils et a toujours fini par dompter les plus récalcitrants.

Ces appareils n'auraient pas vu le jour sans les talents de MM. DELETANG et VIDOU. Je les remercie ainsi que M. ESCOFFIER, expert en analyse chimique, et tous ceux qui ont contribué à ce travail d'une façon ou d'une autre.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION	3
<u>P R E M I E R E P A R T I E</u> : ETUDE DU SYSTEME TANTALE-HYDROGENE - DIAGRAMME D'EQUILIBRE ET STRUCTURE ELEC- TRONIQUE	7
I - PREPARATION DES ECHANTILLONS	10
II - DETAILS EXPERIMENTAUX	12
III - RESULTATS	13
IV - INTERPRETATION DES RESULTATS	16
A - Diagramme d'équilibre Ta-H	16
B - Structure de bandes	18
BIBLIOGRAPHIE	21
<u>S E C O N D E P A R T I E</u> : PROPRIETES ELECTRONIQUES DES HYDRURES DES SYS- TEMES Ti-H et Zr-H	23
I - PREPARATION ET NATURE DES ECHANTILLONS	27
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX	29
III - INTERPRETATION DES RESULTATS	33
BIBLIOGRAPHIE	37

INTRODUCTION.

Dans le cadre général d'une étude systématique des composés interstitiels des métaux de transition (hydrures, borures, carbures, nitrures), l'étude des composés hydrogénés est intéressante à plusieurs titres.

D'un point de vue pratique, sans avoir l'importance des carbures ou nitrures en tant que corps à forte résistance mécanique ou thermique, les hydrures présentent un intérêt pour leur aptitude à stocker des quantités importantes d'hydrogène dans un faible volume ($9,2 \text{ atomes H/cm}^3 \times 10^{-22}$ pour TiH_2) jusqu'à des températures assez élevées (500°C environ) et à le libérer à des températures supérieures. D'où leur rôle classique de générateur d'hydrogène et leur utilisation possible comme modérateur dans les centrales nucléaires. Pour le métallurgiste, il est par ailleurs important de connaître les propriétés de ces composés qui risquent toujours d'apparaître en entraînant des phénomènes souvent indésirables comme la fragilisation. (Ce dernier phénomène est mis à profit par contre pour élaborer des poudres de métaux).

L'intérêt essentiel de l'étude des hydrures des métaux de transition est cependant d'ordre fondamental, l'hydrogène étant l'interstitiel le plus simple que l'on puisse introduire dans un réseau métallique. On peut donc sur cet exemple comprendre mieux le comportement des composés interstitiels des métaux de transition.

Le premier problème qui se pose est celui de la nature des liaisons métal-hydrogène et métal-métal dans ces composés. Si la situation est claire dans le cas des hydrures alcalins dont le caractère ionique est bien reconnu, celle des hydrures des métaux de transition l'est beaucoup moins (ainsi que celle des hydrures de terres rares que nous n'étudions pas ici). Certains préconisent un modèle ionique, d'autres proposent de considérer ces composés comme des alliages en traitant l'électron apporté par l'hydrogène au même titre que les électrons de valence du métal, cette dernière approche rendant compte en particulier du caractère métallique de ces hydrures [1].

Pour être plus précis, il faut introduire une classification des hydrures. On rencontre d'une part des solutions solides d'hydrogène dans les métaux, d'autre part des phases riches en hydrogène parfois très différentes des métaux initiaux, avec un assez grand nombre de situations intermédiaires. (Dans les références [1] et [2], on trouvera des revues très complètes des propriétés des hydrures).

Les solutions solides doivent avoir des propriétés voisines de celles des métaux purs, et on peut penser à utiliser le modèle des bandes rigides comme l'avaient fait MOTT et JONES [4] dans le cas des composés Pd-H.

Les composés concentrés en hydrogène ne sont sûrement pas justiciables d'un tel traitement, mais on peut se demander s'ils ont conservé ou non les caractéristiques métalliques d'un métal de transition. Enfin, il est intéressant de voir si la nature et la stabilité des différentes phases sont reliées à leur structure électronique.

Pour apporter des réponses nouvelles ou complémentaires à ces questions, nous avons étudié des systèmes caractéristiques de chacune des deux familles d'hydrure : le système Ta-H pour les solutions solides, les systèmes Ti-H et Zr-H pour les hydrures concentrés en hydrogène. L'essentiel de ce travail est contenu dans les deux articles qui sont produits ici. Il comprend des études cristallographiques et des mesures de grandeurs reliées à la structure électronique : chaleur spécifique électronique, susceptibilité magnétique, pouvoir thermoélectrique et résistivité. Les techniques expérimentales utilisées sont classiques et sont brièvement décrites par la suite [3].

Faisons à présent l'inventaire rapide des résultats obtenus.

Du point de vue de la structure électronique, il apparaît que les hydrures étudiés ont un comportement analogue à celui des métaux de transition : la chaleur spécifique est assez forte, le paramagnétisme est également important et dépend peu de la température ; la résistivité est du même ordre de grandeur que celle des métaux et parfois même plus basse (cas des hydrures de zirconium).

Les résultats pour les solutions solides s'interprètent bien qualitativement dans le modèle des bandes rigides, ce qui indique que l'électron de l'hydrogène contribue aux états de valence d'une bande étroite contenant également les états d du métal. En particulier la densité d'états au niveau de Fermi décroît quand la teneur en hydrogène augmente, comme elle décroît quand on augmente la teneur en tungstène d'alliages $Ta_{1-x}W_x$.

Dans le cas des hydrures concentrés voisins de TiH_2 et ZrH_2 , nous avons montré que la symétrie du réseau métallique (cubique à faces centrées ou quadratique à face centrées) était reliée à la structure électronique, l'effet le plus net étant révélé par le pouvoir thermoélectrique qui change de signe quand la phase cubique se distord en une phase quadratique. Nous avons proposé un modèle sommaire pour la densité d'états rendant compte de cette distorsion.

Enfin, nous avons précisé quelques points concernant les diagrammes de phase, en particulier dans le système Ta-H où il existe des phases pour lesquelles le degré d'ordre des atomes d'hydrogène est différent.

°°°

Deux types de problème restent encore à éclaircir pour aller au-delà de cette étude.

Tout d'abord celui des diagrammes de phase. La plupart d'entre eux en effet demeurent imprécis ou incomplets, (seul le système Zr-H peut être considéré comme bien connu), le plus souvent par manque de données au-dessous de la température ambiante. Or, les atomes d'hydrogène restent très mobiles à basse température comme l'ont révélé des mesures de largeur de raie en résonance nucléaire [5], et ne s'ordonnent qu'à des températures parfois inférieures à celles de l'azote liquide, entraînant éventuellement des distorsions cristallines. Les phases correspondantes sont mal connues, ce qui rend difficile l'interprétation des mesures à basse température comme l'indique la discussion du système Ta-H. Ainsi, assez paradoxalement les hydrures sont des systèmes compliqués, plus qu'on ne pouvait l'espérer du moins. Leur étude détaillée d'un point de vue métallurgique en particulier reste à faire.

D'autre part, une interprétation plus détaillée des résultats expérimentaux requiert une meilleure connaissance de la structure électronique : structure de bandes, densité d'états, en particulier pour les hydrures concentrés pour lesquels nous ne disposons d'aucun calcul théorique.

En l'état actuel de nos connaissances, il est donc difficile de s'attaquer au problème de la stabilité des hydrures : pourquoi certains métaux absorbent-ils de l'hydrogène et d'autres pas. En fait, les métaux qui absorbent de l'hydrogène sont, soit des métaux à faible nombre d'électrons d (éléments de la colonne du titane et du vanadium), soit des métaux pour lesquels la densité d'états au niveau de Fermi est forte (Pd, Ni, alliages Mo-Rh).

Qualitativement, on peut dire que dans les deux cas, l'écrantage de la charge du proton doit être facilité ; dans un cas parce que les fonctions d'onde d du métal sont assez étendues (le réseau métallique est peu dense) et les atomes d'hydrogène peuvent occuper les sites interstitiels sans gêner les liaisons métal-métal ; dans l'autre cas, en raison même de cette forte densité d'états au niveau de Fermi, cet effet étant le même que dans les alliages dilués de métaux de transition [6].

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] G.G. LIBOWITZ - The Solid State Chemistry of Binary, Metal Hydrides, W.A. Benjamin, Inc. New-York, Amsterdam (1965).
- [2] W. MUELLER, J.P. BLACKLEDGE, G.G. LIBOWITZ - Metal Hydrides, Academic Press, New-York, London, (1968).
- [3] Des détails sur l'étude cristallographique et sur l'appareil de mesure des susceptibilités magnétiques figurent dans des Notes Techniques internes à l'ONERA, n° 1/1222 M et n° 3/1222 M respectivement.
- [4] N.F. MOTT, H. JONES - The Theory and the Properties of Metals and Alloys, Oxford University Press, (1936).
- [5] B. STALINSKI, C.K. COOGAN, H.J. GUTOWSKY - J. Chem. Phys. 33, 3, 933, (1960)
- W. SPALTHOFF - Z. Physik. Chem. 29 , 258 , (1961).
- B. STALINSKI, O.J. ZOGAL - Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sc. Chim. XIII, 6 , 397 (1965)
- XIV, 2 , 143 (1966).
- [6] A.A. GOMES - J. Phys. Chem. Solids, 27, 451, (1966).

P R E M I E R E P A R T I E

ETUDE DU SYSTEME TANTALE-HYDROGENE

DIAGRAMME D'EQUILIBRE ET STRUCTURE ELECTRONIQUE

Nous reportons ici le contenu d'un article écrit en collaboration avec R. CAUDRON et P. COSTA à paraître dans "The Journal of Physics and Chemistry of Solids" -

R E S U M E

L'étude de la chaleur spécifique électronique et de la susceptibilité magnétique des alliages du système Ta-H confirme la validité du modèle de bandes rigides d déjà avancé pour divers hydrures de métaux de transition ; on peut en effet établir un parallélisme assez étroit entre le comportement de ces composés et celui des alliages isoélectroniques Ta-W.

Au cours de cette étude nous avons été conduits à préciser par des expériences de résistivité et de diffraction X , un certain nombre de points obscurs du diagramme binaire Ta-H. Nous avons en particulier donné la limite du domaine de solubilité primaire de l'hydrogène dans le tantale, confirmé la structure orthorhombique des composés voisins de la composition $TaH_{0,5}$ et précisé leur domaine d'existence.

A B S T R A C T

The study of the electronic specific heat and of the magnetic susceptibility of TaH compounds has been carried out in order to check the validity of the rigid d band model, which has already been put forward for several transition metal hydrides. The behaviour of these compounds has been shown to be quite similar to the behaviour of the isoelectronic alloys Ta-W.

During this work, we had to bring some precisions on some obscure points of the binary diagram Ta-H through resistivity and X-rays diffraction experiments. We have mainly given the orthorhombic structure of the compounds near $\text{TaH}_{0,5}$ and detailed the range of composition of these phases.

INTRODUCTION.

On sait que, comme beaucoup de métaux de transition, le tantale peut absorber de grandes quantités d'hydrogène [1], [2].

Dans la plupart des cas, la nature de la liaison métal-hydrogène n'est pas clairement élucidée [3], [4]. Un modèle fréquemment proposé est celui des bandes rigides, l'hydrogène s'ionisant pour donner son électron à la bande d du métal [5], [6], [7], [8]. Ce modèle paraît assez valable pour PdH [9], [10] [11] et semble convenir aux hydrures des métaux de la colonne V, sur la base de mesures de susceptibilité magnétique (NbH, TaH [3], VH [12], ou de déplacement de Knight VH [13], NbH [14]). Il rend compte également de la variation de la chaleur de dissolution de l'hydrogène dans les métaux de transition en fonction de la concentration électronique e/a [8]; cette grandeur se présente en effet comme une fonction décroissante du remplissage électronique de la bande d modulée par des pics (V, Nb; alliages Mo-Rh; Pd, Ni) associés à l'existence de fortes densités d'états dans cette bande, qui favorisent la constitution d'un écran à la charge du proton.

Nous avons voulu confirmer les résultats précédents sur les métaux de la colonne V à partir de mesures de chaleur spécifique électronique. Parmi les trois systèmes (V-H), (Nb-H), (Ta-H), le troisième se singularise par une très forte solubilité primaire à l'ambiante de l'hydrogène dans le tantale; c'est la raison pour laquelle nous l'avons choisi pour nos expériences.

Les mesures de chaleur spécifique nous ont malheureusement montré que cette solubilité ne se conservait pas à plus basse température. Elles nous ont toutefois permis,

- 1°) de préciser le diagramme de phases Ta-H pour lequel la littérature comportait des renseignements contradictoires. Il nous a été pour cela nécessaire de reprendre les expériences de susceptibilité magnétique de Stalinski, et de faire des mesures de résistivité.
- 2°) d'étudier la variation de la densité d'états au niveau de Fermi pour des composés plus riches en hydrogène TaH_x ($x = 0,47, 0,58$).

° ° °

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Les échantillons ont été préparés par absorption directe d'hydrogène suivant la méthode décrite par Sieverts et de nombreux auteurs [1], [2], [3], [4]. L'hydrogène provient de la décomposition de l'hydruire de titane TiH₂. L'absorption d'hydrogène se fait après dégazage sous vide [10^{-5} torr] par refroidissement lent [$50^{\circ}\text{C}/\text{heure}$] depuis 400°C jusqu'à la température ambiante. On procède ensuite à un recuit d'homogénéisation de 48 h à 300°C . Pour faciliter cette homogénéisation, on utilise des tiges de tantale d'environ 1 mm^2 de section.

Le tantale de départ est du tantale Johnson-Matthey en barreaux de 4,5 mm de diamètre contenant : Al : 20 ppm ; Si : 10 ppm ; Fe : 8 ppm ; Nb : 200 ppm. Ces barreaux sont laminés au diamètre désiré, puis nettoyés, polis mécaniquement et recuits. Nous avons également utilisé du tantale en poudre Johnson-Matthey pour les mesures de susceptibilité magnétique [impuretés métalliques sauf Nb < 150 ppm ; Nb : 100 ppm].

La concentration en hydrogène de nos échantillons a été déterminé par pesées, par analyse volumétrique [fusion sous hélium] et par mesure des paramètres cristallins. Nous avons également dosé l'oxygène et l'azote ; la teneur en oxygène ne dépasse jamais 100 ppm, celle en azote 50 ppm. Les paramètres ont été mesurés sur des clichés de diffraction de rayons X [méthode des poudres], à température ambiante.

Le système TaH comporte, à l'ambiante, deux phases, α et β ; pour les faibles concentrations en hydrogène, la phase α , qui conserve le réseau cubique centré du métal, et dont le paramètre croît linéairement avec le nombre d'atomes d'hydrogène par atome de métal ; la phase β des hautes teneurs en hydrogène en dérive par une distorsion orthorhombique qui peut s'analyser comme le produit d'une dilatation suivant l'axe [001], ($c_0 \neq a_0$) et d'une faible distorsion angulaire dans le plan (001), mesuré par ϵ [voir figure 1 et tableau 1 b].

Les mesures de paramètres à l'ambiante nous ont conduits aux résultats figurant dans les tableaux 1 a et 1 b.

Tableau 1 a - Paramètres cristallins (phase α).

Phase α	a_0 (Å)
Ta	3,306
TaH _{0,06}	3,315
TaH _{0,10}	3,322
TaH _{0,15}	3,328
TaH _{0,20}	3,338

Tableau 1 b - Paramètres cristallins (phase β).

Phase β	Réseau cubique déformé				Réseau orthorhombique		
	a_0	c_0	c_0/a_0	ξ	a	b	c
* TaH _{0,32}	3,368	3,395	1,008	0,3°	4,76	4,76	3,395
* TaH _{0,41}	3,368	3,395	1,008	0,3°	4,76	4,76	3,395
TaH _{0,58}	3,376	3,415	1,111	0,5°	4,77	4,79	3,415
TaH _{0,61}	3,382	3,425	1,012	0,5°	4,78	4,80	3,425

* : échantillons biphasés ; la concentration indiquée correspond à la composition nominale de l'échantillon.

ξ : est la distorsion angulaire.

Pour la phase α , on peut écrire : $a_0 = 3,306 + 0,15 x (\text{\AA})$ avec $x = \text{H/Ta}$ en atomes.

La largeur de raie correspond à une incertitude sur le paramètre de $\pm 2.10^{-3} \text{\AA}$. Ce nombre nous donne l'ordre de grandeur du défaut d'homogénéité des échantillons, qui correspond à un écart moyen $\overline{\Delta x}$ de l'ordre de 0,02.

°°

II - DETAILS EXPERIMENTAUX.

1 - Chaleur spécifique.

Les mesures de chaleur spécifique ont été faites dans un calorimètre adiabatique déjà décrit par ailleurs [15], [16].

Les échantillons sont refroidis par un gaz d'échange (^3He). Les mesures ont été faites entre 1,5°K et 9°K, et comportent chacune soixante points environ.

Les échantillons, d'un poids d'environ 65 g étaient placés dans un container en cuivre de 7 g.

2 - Susceptibilité magnétique.

Pour les mesures de susceptibilité magnétique, on utilise la méthode de Curie-Paraday ; les forces sont mesurées à l'aide d'une balance électronique Sartorius dont la sensibilité est de $1 \mu V$; l'électro-aimant est équipé de pièces polaires donnant une force constante ; les points intermédiaires entre la température ambiante et $77^\circ K$ s'obtiennent par effet Joule dans un bobinage entourant l'échantillon. La puissance de chauffage est asservie à la mesure de température.

3 - Résistivité.

On a employé la méthode potentiométrique classique. Les lectures de tension se font sur un pont Tinsley qui permet d'apprécier $0,03 \mu V$ environ.

Le contact des fils sur l'échantillon est assuré par un dépôt de laque à l'argent. Ces fils, deux en cuivre, deux en or-cobalt, permettent de mesurer les tensions et les températures aux extrémités de l'échantillon séparées d'environ six centimètres.

Deux bobinages enroulés autour de blocs de cuivre situés à chaque extrémité permettent d'annuler par effet Joule le gradient de température, et d'élever la température de l'ensemble.

°°°

II - RESULTATS.

1 - Chaleur spécifique.

On a porté sur des graphiques (figures 2 et 3) C_p/T en fonction de T^2 . Les discontinuités à basse température correspondent à la transition supraconductrice.

On sait qu'à basse température, la chaleur spécifique dans l'état normal peut s'écrire $C_p = \gamma T + \alpha T^3$, γ caractérisant la contribution des électrons de conduction, et α celle des phonons.

γ est obtenu en extrapolant les courbes à $T^2 = 0$, α en prenant leurs pentes ; les courbes sont bien linéaires, ce qui justifie cette extrapolation.

Les précisions relatives sur α et γ sont $\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \simeq 0,04$ $\frac{\Delta \gamma}{\gamma} \simeq 0,04$.

Le coefficient γ est directement relié à la densité d'états $N(E_F)$ au niveau de Fermi.

[$N(E_F)$ pour l'ensemble d'états de spin].

Quant à α , on peut le relier à la température de Debye θ_D

$$\alpha = \frac{12 \pi^4}{5} N k_B \frac{1}{\theta_D^3}$$

Nous avons reporté les valeurs de γ , $N(E_F)$, α et θ_D dans le tableau 2.

Tableau 2.

Echantillon	γ en mJ/°K ² par atome g de Ta	$N(E_F)$ en états par atome g de Ta	α en mJ/°K ⁴ par atome g de Ta	θ_D en °K
Ta	5,28	1,12	0,138	241
* TaH _{0,06}	4,93		0,134	
* TaH _{0,16}	4,50		0,126	
* TaH _{0,32}	3,61		0,111	
TaH _{0,47}	2,86	0,61	0,890	280
TaH _{0,58}	2,42	0,51	0,955	273

* échantillons biphasés à basse température.

Les valeurs indiquées pour TaH_x, x = 0,06 ; 0,16 ; 0,32, sont des valeurs globales. Ces échantillons étant biphasés à basse température (cf IV A), on vérifie la linéarité des propriétés entre x = 0 et x = 0,32, aux erreurs de mesure près (sur x et sur les chaleurs spécifiques).

$$\frac{0,004}{0,06} \approx \frac{0,012}{0,16} \approx \frac{0,027}{0,32} = 0,75 \pm 0,1$$

$$\frac{0,35}{0,06} \approx \frac{0,78}{0,16} \approx \frac{1,67}{0,32} = 5,5 \pm 0,5$$

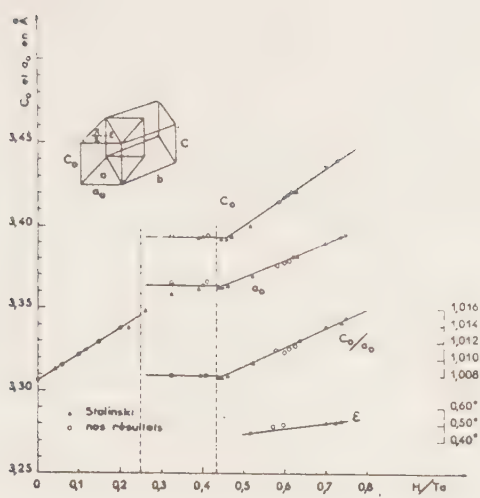


Fig. 1

Système Ta-H : paramètres cristallins
à la température ambiante.

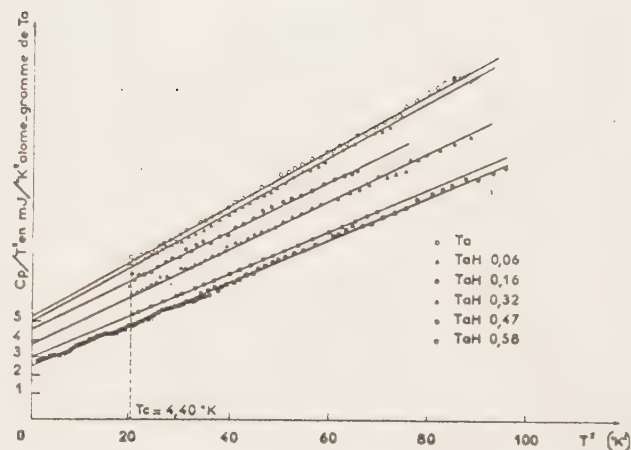


Fig. 2

Chaleurs spécifiques des composés Ta-H
pour l'état normal.

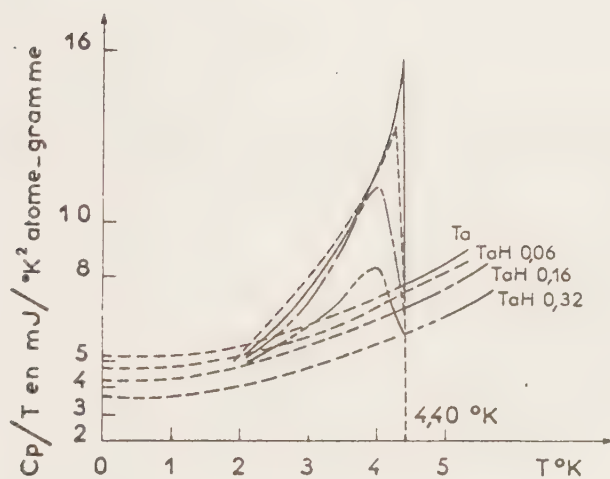
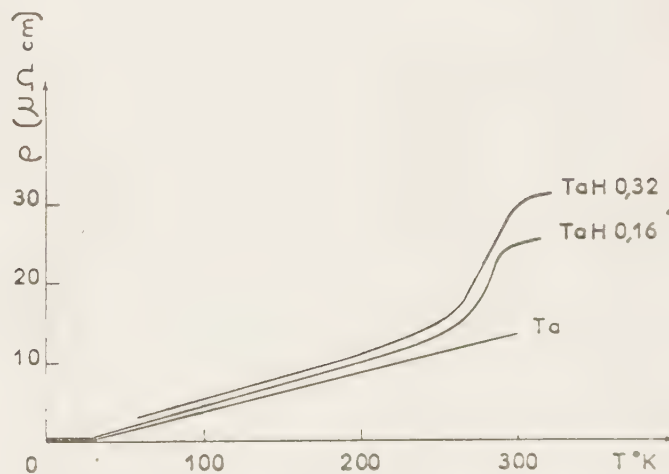


Fig. 3

Chaleurs spécifiques des composés Ta-H
pour l'état supraconducteur.

Fig. 4

Résistivités des composés Ta-H
pour H/Ta < 0,40.



Les valeurs obtenues pour le tantale pur sont en accord avec celles données par White et al. [17] ($\gamma = 5,68 \text{ mJ/}^\circ\text{K}^2$; $\Theta_D = 245^\circ\text{K}$). Nous n'avons pas, comme ce dernier, observé de courbure appréciable de la courbe $C_p/T = f(T^2)$; cela explique que notre valeur de γ soit plus faible.

La température critique T_c , bien définie dans le cas du tantale ($T_c = 4,40^\circ\text{K}$) l'est moins bien pour les hydrures (fig. 3).

2 - Résistivité.

Nous avons mesuré la résistivité de six échantillons Ta, $\text{TaH}_{0,16}$, $\text{TaH}_{0,32}$, $\text{TaH}_{0,41}$, $\text{TaH}_{0,47}$ et $\text{TaH}_{0,58}$, de $4,2^\circ\text{K}$ à l'ambiante pour Ta, de $4,2^\circ\text{K}$ ou 77°K à 350°K pour les hydrures.

La courbe relative au tantale pur présente les caractéristiques connues : apparition de la supraconductivité à $4,40^\circ\text{K}$, et légère concavité négative.

Les courbes relatives à $\text{TaH}_{0,16}$ et $\text{TaH}_{0,32}$, fort semblables aux basses températures, présentent des anomalies étalées entre 250°K et 310°K (fig. 4).

Enfin les courbes relatives à $\text{TaH}_{0,41}$, $\text{TaH}_{0,47}$ et $\text{TaH}_{0,58}$ présentent deux anomalies dont l'une, correspondant à la température la plus élevée est fort aiguë (fig. 5).

Par ailleurs, la résistivité résiduelle de $\text{TaH}_{0,58}$ est forte.

Tableau 3.

H/Ta	Résistivité résiduelle en $\mu\Omega \text{ cm}$
0	0,27
0,16	0,42
0,58	3,9

Les mesures de résistance sont obtenues à une précision d'environ 1 %, mais l'évaluation du facteur de forme conduit à des erreurs sur la résistivité de l'ordre de 5 %.

3 - Susceptibilité magnétique.

Nous avons voulu reprendre les expériences de susceptibilité de Stalinski qui présentent aucune des anomalies observées en résistivité. Nos résultats les ont pleinement confirmés :

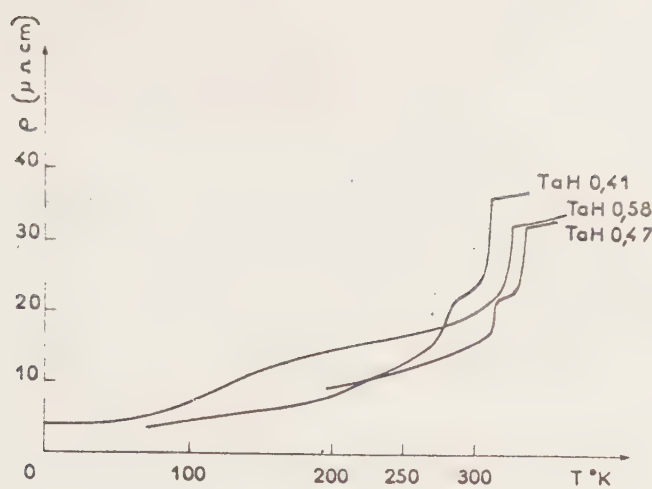


Fig. 5
Résistivités des composés Ta-H
pour $H/Ta > 0,40$.

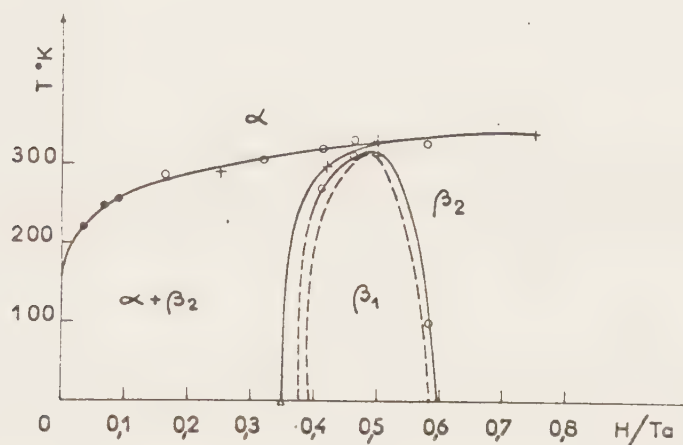


Fig. 6

Diagramme de phases du système Ta-H. Points déduits de mesures de chaleur spécifiques : ● mesures de Kelley ; △ nos mesures.

+ Points déduits de mesures de diffraction de neutrons (Wallace) et de rayons X (nos résultats).

○ Points déduits de nos mesures de résistivité.

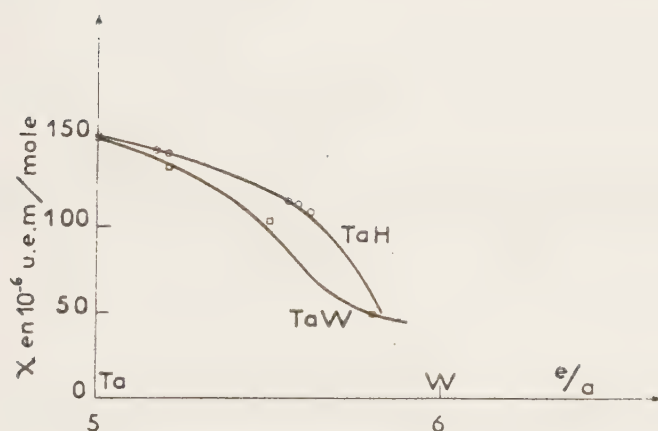


Fig. 7

Susceptibilité magnétique pour les systèmes Ta-H et Ta-W.

○ Ta-H ; courbe en trait plein ; mesures de Stalinski ; nos résultats.

□ Ta-W ; mesures de Taniguchi [26].

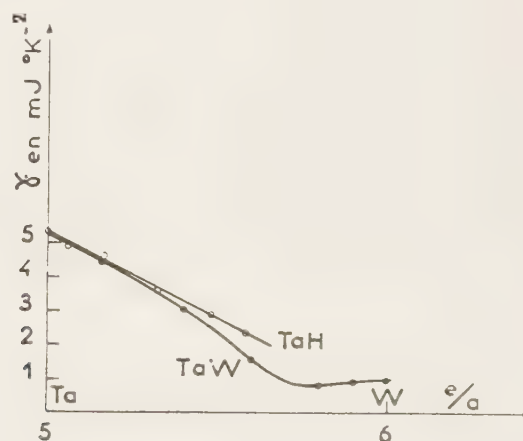


Fig. 8

Valeurs du coefficient γ de chaleur spécifique électronique pour les systèmes Ta-H et Ta-W.

○ Ta-H ; nos résultats.

□ Ta-W ; mesures de Hulm et Blaughner [27].

- la susceptibilité décroît quand H/Ta croît, et ceci d'autant plus qu'on s'approche de la concentration limite H/Ta = 0,75.
- la susceptibilité dépend très peu de la température ($0 \leq \Delta\chi/\chi \leq 0,02$ entre 77°K et 320°K), le sens de variation étant inversé vers les hautes teneurs. Nos résultats sont résumés dans le tableau 4 ; la précision relative des mesures est estimée à 1 %.

Tableau 4.

χ en 10^{-6} u.e.m./at.gamme Ta		H/Ta en atomes
77°K	295°K	
147	145	0,16
147	144	0,20
	115	0,55
114	113	0,58
109	109	0,61

°°

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS.

A - Diagramme d'équilibre Ta-H.

A notre connaissance, aucune étude systématique de ce diagramme n'a été faite, en particulier pour les températures inférieures à 300°K. Un certain nombre de divergences apparaissent en outre sur les mesures à l'ambiante.

1 - Domaine de solubilité primaire de l'hydrogène dans le tangale cubique centré

Stalinski [3] annonçait une solubilité primaire de l'hydrogène jusqu'à $\text{TaH}_{0,37}$. Wallace [18], donnait par contre un diagramme tout à fait contradictoire reposant sur des expériences de rayons X et de résistivité non publiées, mais qui semblaient concorder avec l'anciennes mesures de chaleur spécifique de Kelley entre 50°K et 300°K, [19].

Nos résultats confirment en gros les hypothèses de Wallace. Nous avons pu préciser la limite de solubilité primaire (fig. 6) en nous appuyant :

- sur nos mesures de résistivité ($\text{TaH}_{0,16}$ et $\text{TaH}_{0,32}$),
- sur les mesures de Kelley.

Dans les deux cas, on constate des anomalies étalées entre 150°K et 300°K, la limite supérieure dépendant de la concentration en hydrogène. Ces anomalies correspondent certainement à l'apparition de la phase β de symétrie orthorhombique décrite en I.

D'autres faits expérimentaux confirment cette interprétation :

- Nos mesures de chaleur spécifique électronique montrent, d'une part que la température d'apparition de la supraconductivité est indépendante de H/Ta pour H/Ta = 0,06 ; 0,16 ; 0,32, d'autre part que le pic de chaleur spécifique correspondant s'étale et diminue d'amplitude. Pour un échantillon supraconducteur monophasé, C_p/T doit tendre vers zéro quand la température tend vers zéro.

Cette condition n'est pas remplie ; elle ne serait d'ailleurs pas compatible avec la condition d'égalité des aires comprises entre la courbe C_p/T relative à l'état supraconducteur, et la courbe extrapolée relative à l'état normal. [Cette égalité traduit l'égalité des entropies à $T = T_c$ (température critique) pour l'état supraconducteur et l'état normal]. Il faut donc décomposer C_p en deux contributions, celle qui correspond au tantale presque pur, et celle qui correspond à la phase β (non supraconductrice) (fig. 2). En faisant ce découpage, on trouve comme limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase β H/Ta = 0,35 à 4,2°K.

La résistivité résiduelle de $\text{TaH}_{0,16}$ est trop voisine de celle de Ta pur pour correspondre à un composé monophasé. Elle correspond bien par contre à ce qu'on attend pour un mélange de tantale à faible résistivité résiduelle et de phase β à forte résistivité résiduelle (on additionne les conductivités).

La limite de solubilité à la température ambiante ($\sim 290^\circ\text{K}$) est difficile à préciser ; ceci d'autant plus que les clichés de diffraction de rayons X sont difficiles à interpréter : les raies des deux phases sont très voisines ; leur séparation est souvent du même ordre que leur épaisseur. Ainsi, un long recuit en ampoule scellée de l'échantillon $\text{TaH}_{0,32}$ nous a permis de séparer les raies de la phase qui n'étaient pas visibles après le premier traitement. Ceci nous conduit à placer la limite de solubilité à H/Ta $\simeq$ 0,25 au lieu de 0,37 [3].

2 - Domaine d'existence et nature de la phase β

Wallace a montré pour Ta_2H l'existence de deux phases β_1 et β_2 pour lesquelles le réseau métallique a la même symétrie. Les transitions $\alpha - \beta_1$ et $\beta_1 - \beta_2$ ont été observées en chaleur spécifique, en résistivité et en analyse thermique différentielle. La diffraction de neutrons a en outre révélé l'existence d'un ordre des hydrogènes dans β_1 . Mais, à la différence des autres auteurs [3], [20], [21], Wallace attribue la structure quadratique aux phases β .

Nos expériences prouvent :

- que le réseau est bien orthorhombique en raison de la séparation des raies 042 et 402.
- elles confirment pour les échantillons $\text{TaH}_{0,41}$, $\text{TaH}_{0,47}$, $\text{TaH}_{0,58}$, l'existence d'une double transition, aux températures indiquées dans le tableau 5.

Tableau 5.

H/Ta	Température de transition (°K)	
	$\beta_1 - \beta_2$	$\beta_2 - \alpha$
0,41	275	322
0,47	315	334
0,58	100	328

Nous pouvons compléter le diagramme en ce qui concerne la limite $\alpha - (\alpha + \beta_2)$. Les limites $\beta_2 - (\beta_1 + \beta_2)$ et $(\beta_1 + \beta_2) - \beta_1$ sont plus difficiles à définir. On peut supposer que correspond à une phase ordonnée centrée sur la concentration H/Ta = 0,5. Nos échantillons $\text{TaH}_{0,47}$ et $\text{TaH}_{0,58}$ seraient donc monophasés à basse température.

3 - Notons encore que Saba et Wallace ont trouvé un double pic de chaleur spécifique pour la transition $\alpha - \beta_2$ [22], mais aucune explication concluante n'a pu être donnée, d'autant plus que les courbes de résistivité ne présentent qu'une seule anomalie.

Nous pouvons donc à présent esquisser un diagramme d'équilibre compatible avec tous les résultats connus (fig. 6), en nous servant des idées de Wallace et en les corrigeant sur quelques points.

Il demeure un doute quant à l'ordre des transitions $\beta_1 - \beta_2$, et $\beta_2 - \alpha$ pour H/Ta $\gg$ 0,5 , les domaines biphasés n'ayant jamais été mis en évidence, soit qu'ils n'existent pas, soit qu'ils soient extrêmement réduits. La nature de l'ordre dans β_1 reste également à élucider. Le diagramme proposé a donc un caractère surtout indicatif ; des études plus fines seraient nécessaires pour le préciser davantage, (études de diffraction de rayons X et de neutrons en particulier).

B - Structure de bandes.

1 - Les propriétés électroniques des alliages de substitution des métaux de transition voisins d'une même ligne dans le tableau périodique s'interprètent bien avec le mo-

modèle des bandes rigides [9], [23], la bande d se remplissant quand on augmente la concentration électronique. Nous avons tenté d'appliquer ce modèle aux composés (Ta-H) et comparé dans cet esprit les différentes courbes expérimentales dont nous disposions :

- chaleurs spécifiques électroniques et susceptibilités magnétiques des composés Ta-H.
- chaleurs spécifiques et susceptibilités magnétiques des alliages Ta-W [24], [25], (fig. 7 et 8).

Pour les composés Ta-H, seules sont intéressantes évidemment les mesures portant sur des échantillons monophasés. Remarquons cependant que la susceptibilité est pratiquement indépendante de la température, même pour des échantillons qui ont présenté des anomalies de résistivité ou de chaleur spécifique ; on en déduit que la variation de la densité d'états au niveau de Fermi pour $0 \leq H/Ta \leq 0,36$ coïncide avec la variation linéaire qu'on attend pour un mélange biphasé et qui est effectivement observée sur les valeurs de χ (cf II).

La comparaison des résultats évoqués plus haut conduit aux résultats suivants :

- a) Les valeurs de χ présentent des lois de variation comparable pour Ta-H et Ta-W ; $N(E_F)$ décroît sensiblement quand e/a croît.
- b) L'écart entre les valeurs de $N(E_F)$ déduites de la susceptibilité (en l'identifiant à un terme de Pauli) et de la chaleur spécifique est analogue pour les deux types d'alliages. On est donc, pour l'essentiel, conduit à un schéma proche du modèle de bandes rigides, en accord avec les résultats obtenus pour le déplacement du Knight de V et Nb dans les hydrures correspondants [13], [14].
- c) Les courbes homologues (susceptibilité, ou coefficient χ) indiquent toutefois une décroissance moins prononcée dans le cas de Ta-H. Ce résultat signifie vraisemblablement que la charge d'écran autour du proton n'est pas uniquement constituée par des électrons dans des états de bande d ; mais d'autres hypothèses peuvent aussi être avancées :
 - rétrécissement de la bande d dû à l'augmentation de la distance entre atomes métalliques.
 - déformation de la bande au voisinage du niveau de Fermi associé à la distorsion de la maille cubique. Ce phénomène semble fréquent pour les hydrures de transition les plus concentrés [26].

2 - Température de Debye.

Pour les métaux et alliages de transition, l'énergie de cohésion et les grandeurs élastiques qui lui sont reliées, dont en particulier la température de Debye, présentent un maximum en milieu de série qui s'interprète bien dans l'approximation des liaisons fortes [23]. Pour la troisième série de transition, ce maximum correspond au tungstène.

Qualitativement, on comprend donc que la température de Debye croisse quand H/Ta

croît, c'est-à-dire quand on se rapproche de la situation du tungstène en remplissant la bande d. Là encore cependant cet effet est plus faible que pour les alliages de transition : $\theta_D(\text{TaH}_{0,58}) = 273^\circ\text{K}$ $\theta_D(\text{Ta}_{0,4}\text{W}_{0,6}) = 317^\circ\text{K}$.

3 - Supraconductivité.

On a vu que les anomalies de chaleurs spécifiques dues à l'apparition de la supraconductivité pour $0 < \text{H}/\text{Ta} < 0,5$ s'interprétaient par l'existence d'un mélange de tantale et de phase non supraconductrice. De fait, $\text{TaH}_{0,58}$ n'est pas supraconducteur au-dessus de 2°K . On sait d'ailleurs que dans les séries de transition, la température critique est maximum pour $e/a \simeq 5$, et que la supraconductivité disparaît rapidement au-delà, cet effet étant lié à la décroissance de $N(E_F)$.

Par exemple, les alliages Ta-W ne sont plus supraconducteurs à partir de $\text{Ta}_{0,75}\text{W}_{0,25}$ [27].

Dans notre hypothèse d'un remplissage de la bande d, la disparition de la supraconductivité pour Ta_2H a donc certainement même origine. La situation est analogue dans le cas des composés Nb-H [28].

°°

Remerciements.

Les auteurs tiennent à remercier M. le Professeur R. CASTAING, Directeur Général de l'ONERA pour le soutien qu'il a bien voulu accorder à ce travail, et à M. le Professeur FRIEDEL pour les conseils qu'il leur a donnés.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] A. SIEVERTS, A. COSTA - Z. Anorg. Ch. 187, 155 (1930).
- [2] G. HÄGG - Z. Phys. Chem. 11, 433 (1931).
- [3] B. STALINSKI - Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej Chemia 4, 25 (1957).
- [4] G.G. LIBOWITZ - The solid state chemistry of binary metal hydrides, W.A. Benjamin Inc., New-York, Amsterdam (1965).
- [5] D.W. JONES, N. PESSALL, A.D. Mc QUILLAN - Phil. Mag. 6, 455 (1961).
- [6] D.W. JONES, A.D. Mc QUILLAN - J. Phys. Chem. Solids 23, 1441 (1962).
- [7] D.W. JONES - J. Less Common Metals 6, 100 (1964).
- [8] D.W. JONES - Phil. Mag. 9, 100, 709 (1964).
- [9] N.F. MOTT, H. JONES - The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford University Press (1936).
- [10] T. TSUCHIDA - J. Phys. Soc. Japan 18, 7 (1963).
- [11] C.A. MACKLLET, A.I. SCHINDLER - Phys. Rev. 146, 2 463 (1963).
- [12] D. ZAMIR - Phys. Rev. 140, 1 A, 271 (1965).
- [13] H. BETSUYAKU, Y. TAKAGI, Y. BETSUYAKU - J. Phys. Soc. Japan 16, 1089 (1964).
- [14] D. ZAMIR, R.M. COTTS - Phys. Rev. 124, A 666 (1964).
- [15] R. CONTE - Thèse Orsay (1964).
- [16] R. CAUDRON, P. COSTA - Seconde conférence des composés solides d'éléments de transition, Groningue (Juin 1967).
- [17] D. WHITE, C. CHOU, H.L. JOHNSTON - Phys. Rev. 109, 3, 797 (1958).
- [18] T.R. WAITE, W.E. WALLACE, R.S. CRAIG - J. Chem. Phys. 24, 634 (1956).
- [19] K.K. KELLEY - J. Chem. Phys. 8, 316 (1940).
- [20] C. BRAUER, R. HERMANN - Z. Anorg. Allgem. Chem. 274, 11 (1953).
- [21] B. PEDERSEN, T. KROGDAL, O.E. STOKKELAND - J. Chem. Phys. 42, 1, 72 (1965).
- [22] W.E. WALLACE
W.G. SABA, W.E. WALLACE, H. SANDMO, R.S. CRAIG - J. Chem. Phys. 35, 6, 2148 et 2156, (1961).

BIBLIOGRAPHIE (suite).

- [23] J. FRIEDEL - Theory of magnetism in transition metals, p. 283, Academic Press, New-York, London (1967).
- [24] E. BUCHER, F. HEINIGER, J. MULLER - L.T.P. 9 Part B, p. 1059, Plenum Press, New-York (1965).
- [25] S. TANIGUCHI, R.S. TEBBLE, D.E.G. WILLIAMS - Proc. Roy. Soc. 265, 1325, 502 (1962).
- [26] F. DUCASTELLE, P. COSTA - A paraître. (Voir Seconde Partie).
- [27] J.K. HULM, R.D. BLAUGHER - Phys. Rev. 123, 5 (1961).
- [28] G.C. RAUCH, R.M. ROSE, J. WULFF - J. Less Common Metals 8, 99 (1965).

S E C O N D E P A R T I E

PROPRIETES ELECTRONIQUES DES HYDRURES

DES SYSTEMES Ti-H et Zr-H

Cette partie est la reproduction d'un article écrit en collaboration avec R. CAUDRON et P. COSTA, paru dans le Journal de Physique : (J. Physique 31, 1, 57, 1970) -

R E S U M E

Nous avons mesuré les chaleurs spécifiques électroniques, susceptibilités magnétiques et pouvoirs thermoélectriques des composés des systèmes Ti-H et Zr-H pour les fortes teneurs en hydrogène. Les valeurs de ces grandeurs confirment pour ces composés l'existence de fortes densités d'états au niveau de Fermi, caractéristiques d'une bande étroite dérivant des états d du métal. De plus, elles révèlent une forte dépendance des propriétés électroniques avec la structure cristalline. On attribue ce résultat à un effet de type Jahn-Teller, la déformation de la courbe de densités d'états $n(E)$ stabilisant la phase quadratique pour les plus fortes teneurs en hydrogène. On propose un modèle schématique pour décrire cette déformation.

A B S T R A C T

We have measured the electronic specific heat, the magnetic susceptibility and the thermoelectric power of compounds of the (Ti, H) and (Ti, Zr) systems with high hydrogen content. The results are consistent with the presence of a high-density d - character narrow band at the Fermi level.

Moreover, they show a strong dependance of the electronic properties with crystal structure, which can be attributed to a Jahn-Teller type effect, the deformation of the density of states distribution $N(E)$ leading to a lower total energy of the quadratic phase for high hydrogen contents. A rough model of these band deformations is proposed for both systems.

INTRODUCTION.

Les métaux de la colonne IV A (Ti, Zr, Hf) sont connus depuis longtemps pour leur aptitude à former des composés riches en hydrogène MH_2 de structure cubique à faces centrées du type CaF_2 [1], [2], ou quadratique à faces centrées, cette dernière structure se déduisant de la première par contraction suivant un axe (001).

La structure électronique de ces composés n'est pas bien connue, mais plusieurs mesures (susceptibilité magnétique, résistivité) ont mis en évidence leur caractère métallique. Par ailleurs, le changement de symétrie du réseau de TiH_2 a longtemps été attribué à une transformation antiferromagnétique [3]. Diverses mesures, plus récentes ont montré qu'il n'en était rien (diffusion de neutrons [1], résonance magnétique nucléaire [4], [5] chaleur spécifique [6]), et que la distorsion quadratique devait être attribuée à un autre effet, lié sans doute à la structure électronique des composés MH_2 [7].

Pour préciser ces points : caractère métallique dû à la présence d'une bande d'états dérivant des états d du métal, nature des phases en fonction des propriétés électroniques, nous avons entrepris des mesures de chaleur spécifique électronique, de susceptibilité magnétique et de pouvoir thermoélectrique.

I - PREPARATION ET NATURE DES ÉCHANTILLONS.

Les échantillons ont été préparés par réaction directe de l'hydrogène avec les métaux (fournis par Johnson Matthey), suivant la méthode décrite par ailleurs [8], les différentes concentrations H/M des hydrures étant obtenues par homogénéisation de poudre de métal et d'hydruure stoechiométrique MH_2 .

Les diagrammes de phase sont maintenant assez bien connus en ce qui concerne les systèmes TiH, Zr-H, Hf-H, du moins aux températures supérieures à l'ambiante.

Cependant, on sait que, l'hydrogène restant mobile à basse température, ces diagrammes ont à être examinés également aux basses températures [8]. Dans le choix des échantillons, il faut donc s'assurer que ceux-ci ne risquent pas de se décomposer à basse température.

1 - Système Ti-H (fig. 1).

La phase cubique à faces centrées a, dans ce système, un large domaine d'existence à l'ambiante [9], certainement plus réduit à basse température.

Le composé quasi-stoechiométrique $TiH_{1,98}$ est quadratique en-dessous de 300°K (transformation de seconde espèce) [1], [2].

Il y a peu de renseignements sur l'étendue exacte des domaines d'existence de ces phases à basse température. Néanmoins, divers résultats expérimentaux permettent d'affirmer que pour $H/Ti < 1,60$ il y a apparition de titane hexagonal très peu chargé en hydrogène, et que pour $H/Ti > 1,80$ la phase est quadratique à basse température. En effet, la décomposition ou le changement de nature de la phase cubique de haute température se traduit par des anomalies sur les courbes de chaleur spécifique [6], de résistivité [7], ou de susceptibilité magnétique [10], en fonction de la température.

Pour $1,60 < H/Ti < 1,80$ la situation est moins claire ; la susceptibilité magnétique présente une anomalie pour $H/Ti \simeq 1,75$ (cf fig. 6 et [10]) alors que la chaleur spécifique n'en présente pas [6]. Le plus simple est de penser qu'on a alors un mélange contenant un peu de phase quadratique faiblement distordue*.

Par la suite, nous considérerons que les échantillons de cette zone sont caractéristiques d'une phase cubique (ou tout du moins d'une situation extrêmement voisine).

Nous avons élaboré des échantillons monophasés $TiH_{1,75}$ et $TiH_{1,97}$ pour les mesures de chaleur spécifique électronique et de pouvoir thermoélectrique et une gamme d'échantillons pour les mesures de susceptibilités, $TiH_{1,35}$, $TiH_{1,75}$, $TiH_{1,84}$, $TiH_{1,97}$ tous monophasés à l'ambiante, le premier devant être biphasé à basse température. Les paramètres cristallins sont en accord avec ceux de Stalinski [10]. Ils figurent dans le tableau I.

Remarquons que jusqu'à présent, on ne dispose d'aucune preuve de l'existence de ce domaine biphasé. Pour tirer ce point au clair, il faut pouvoir préparer des échantillons sous-stoechiométriques suffisamment homogènes pour que l'épaisseur des raies de diffraction X soit inférieure à la séparation de raies éventuellement dédoublées. Cette condition est rarement remplie, ce qui explique que cette partie du diagramme soit si mal

Tableau I - Paramètres cristallins des hydrures de titane.

Echantillon	Paramètres (en Å , à 0,005 Å près)
TiH _{1,35}	4,410
TiH _{1,75}	4,425
TiH _{1,84}	4,440
TiH _{1,90}	4,450
TiH _{1,95}	4,460
TiH _{1,97}	a = 4,472 c = 4,365 c/a = 0,976

2 - Système Zr-H.

Ce système présente également deux phases δ et ϵ vers les fortes teneurs en hydrogène, cubique et quadratique à faces centrées respectivement, le rapport c/a de cette dernière dépendant de la concentration H/Zr et de la température [11], [12], (fig. 2). Nous avons déterminé avec précision ces variations, ce qui fournit pour la suite un procédé commode de dosage des échantillons (fig. 3).

L'amplitude de la distorsion quadratique à l'ambiante élimine ici les difficultés rencontrées dans le système TiH. En particulier l'existence d'un domaine biphasé est facile à mettre en évidence.

Comme on le voit sur la figure 2, les limites des domaines d'existence des phases ne dépendent plus de la température vers 300°K. On peut donc extrapoler ces limites à plus basse température. Ceci est confirmé par les mesures de résistivité de Savin et al. [13]. Nous avons élaboré trois échantillons ZrH_{1,55}, ZrH_{1,85}, ZrH_{1,96} pour les mesures de chaleur spécifique et de pouvoir thermo-électrique. Aucune anomalie révélatrice de changement de phase n'a été détectée sur les courbes de ces échantillons.

Enfin, nous avons dû préparer des échantillons à partir de zirconium à très faible teneur en fer (fourni par M.R.C., Fe $\leq$ 40 p.p.m.) pour les mesures de susceptibilité magnétique (cf II.2). Les paramètres cristallins des échantillons utilisés sont portés dans le tableau II.

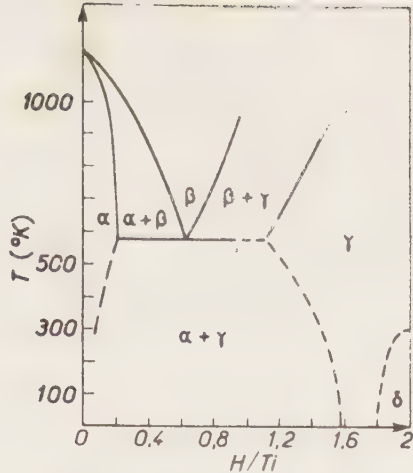


Fig. 1

Diagramme d'équilibre du système Ti-H,
(d'après [9]).

α : phase hexagonale compacte
 β : phase cubique centrée
 γ : phase cubique à faces centrées
 δ : phase quadratique à faces centrées
 (domaine d'existence supposé)

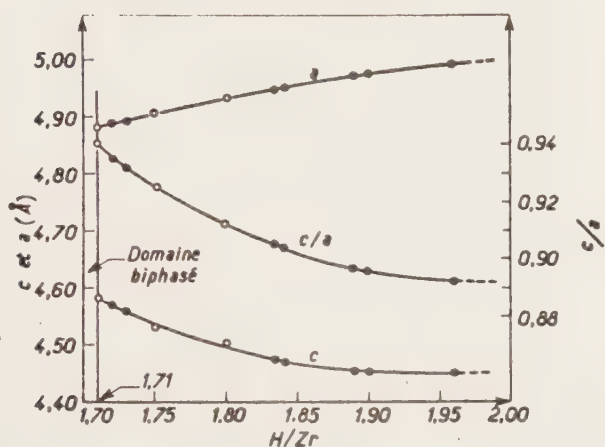


Fig. 3

Paramètres cristallins pour la phase du système Zr-H.

○ : résultats de Espagno [11]
 ● : nos résultats

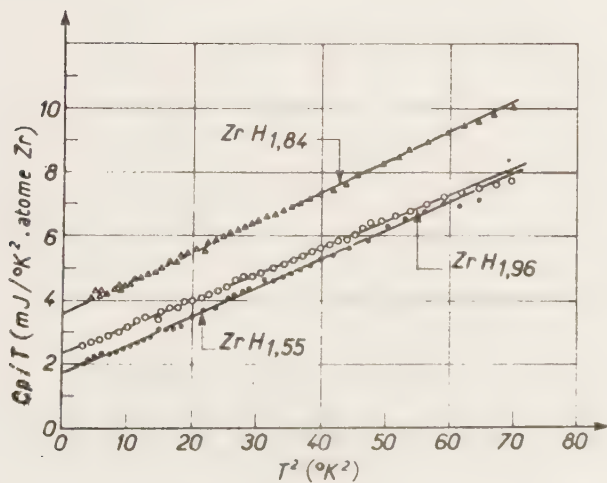


Fig. 5

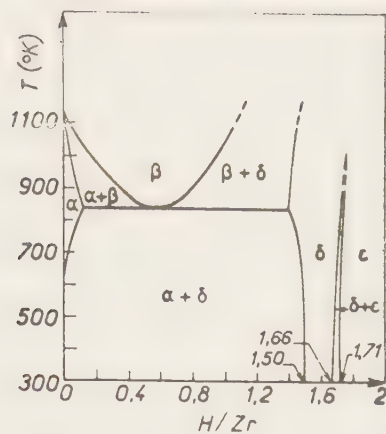


Fig. 2

Diagramme d'équilibre du système Zr-H.
(d'après [11] et [12]).

α : phase hexagonale compacte
 β : phase cubique centrée
 δ : phase cubique à faces centrées
 ϵ : phase quadratique à faces centrées

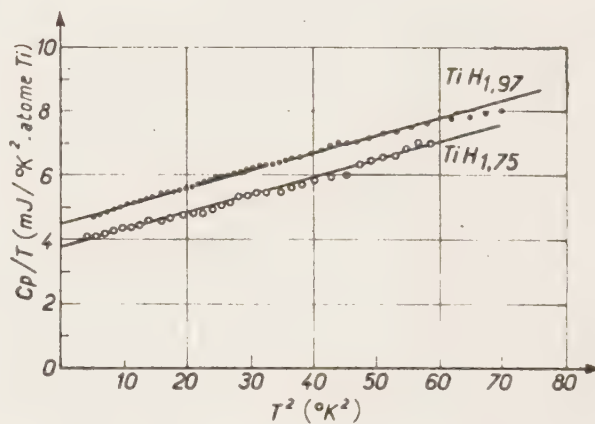


Fig. 4

Chaleur spécifique des composés TiH_x.

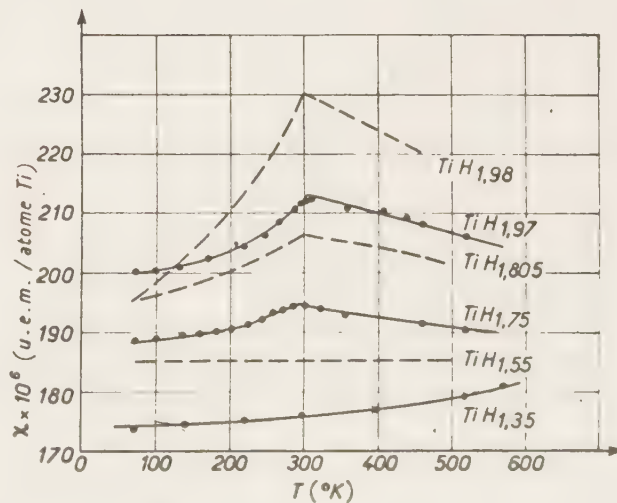


Fig. 6

Susceptibilité magnétique des composés TiH_x.

--- résultats de Stalinski [10]

Tableau II - Paramètres cristallins des hydrures de zirconium.

Echantillon	Paramètres (en Å , à 0,005 Å près)		
	a	c	c/a
ZrH _{1,55}	4,780	cubique	
ZrH _{1,72}	4,890	4,570	0,935
ZrH _{1,73}	4,890	4,560	0,932
ZrH _{1,835}	4,950	4,475	0,905
ZrH _{1,89}	4,970	4,455	0,897
ZrH _{1,90}	4,975	4,455	0,896
ZrH _{1,96}	4,990	4,450	0,893

3 - Système Hf-H.

Le système Hf-H présente un diagramme de phases analogue à celui du système Zr-H [14]. En particulier, nous avons préparé un échantillon HfH₂ dont les paramètres (a = 4,97 Å , c = 4,41 Å , c/a = 0,887) sont très voisins de ceux de ZrH₂.

Par la suite, nous nous sommes donc limités à l'étude du système Zr-H.

°°°

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Dans le domaine des mesures que nous avons entreprises, les résultats disponibles avant ce travail étaient des mesures de susceptibilité magnétique, complètes pour le système Zr-H [10], [15], [16], [17] et des mesures de résistivité [13] [18]*.

* Après la fin de cette étude, nous avons pris connaissance d'un travail antérieur, publié uniquement sous forme de rapport [28] et reproduit dans [29]. Ce travail porte en partie sur des mesures de P.T.E. dans le système ZrH_x et donne des résultats comparables aux nôtres.

Pour notre part, nous avons mesuré la chaleur spécifique électronique et le pouvoir thermoélectrique pour des échantillons des deux systèmes TiH, Zr-H. Nous avons également repris les mesures de susceptibilité magnétique et fait quelques mesures de résistivité.

L'appareillage est celui qui est décrit par ailleurs [8] ; l'appareil utilisé pour les mesures de résistivité sert également ici pour les mesures de P.T.E. (pouvoir thermoélectrique) ; dans ce dernier cas, on impose des différences de température entre les extrémités de l'échantillon de l'ordre de 5 à 7°K. Le P.T.E. de l'échantillon est comparé à celui du fil d'argent normal des thermocouples, ce dernier ayant été étalonné par rapport au plomb [9]. La précision obtenue est de 2 % environ.

1 - Chaleurs spécifiques électroniques.

Les mesures ont été faites sur cinq échantillons : TiH_{1,75}, TiH_{1,97}, ZrH_{1,55}, ZrH_{1,85}, ZrH_{1,96}. On a porté sur des graphiques (fig. 4 et 5) C_p/T en fonction de T^2 . L'analyse de ces courbes permet d'obtenir le coefficient γ caractérisant la contribution électronique ainsi que la température de Debye θ_D caractérisant la contribution du réseau.

Dans le tableau III, on a reporté les valeurs de γ , $N(E_F)$, densité d'états au niveau de Fermi qui s'en déduit directement, ainsi que les valeurs de θ_D . La précision sur ces valeurs est estimée à 4 %. Flotow et Osborne [20] avaient proposé des valeurs de γ et θ_D pour ZrH_{1,96} en extrapolant des mesures comportant seulement quelques points en-dessous de 10°K : $\gamma = 4,10$ mJ/°K.mole, $\theta_D = 311,4^\circ\text{K}$. On voit qu'elles diffèrent notablement des nôtres.

Les températures de Debye sont plus faibles que pour les métaux purs correspondants, ce qui n'est pas étonnant car ici les distances métal-métal sont plus élevées et la contribution des atomes d'hydrogène est négligeable à basse température [20], [21].

Tableau III.

Echantillon	γ en mJ/°K ² par atome métallique	$N(E_F)$ en états / eV par atome métallique	θ_D en °K
TiH _{1,75}	3,8	0,80	329
TiH _{1,97}	4,5	0,95	327
ZrH _{1,55}	1,7	0,36	279
ZrH _{1,85}	3,6	0,76	274
ZrH _{1,96}	2,2	0,46	286

2 - Susceptibilités magnétiques

a) Ti-H.

On a repris les mesures de Stalinski [10] afin de vérifier que nos échantillons présentaient les mêmes anomalies. Qualitativement, l'accord est excellent (fig. 6) ; on décèle bien une anomalie à 300°K, très prononcée quand les échantillons sont quasi-stoechiométriques. Les valeurs absolues de la susceptibilité sont un peu différentes ; cela doit être dû au fait que la susceptibilité varie beaucoup au voisinage de la stoechiométrie et qu'on ne sait pas doser assez précisément l'hydrogène dans cette zone. Ainsi, Frisch et Forman [5] trouvent des valeurs plus élevées encore de la susceptibilité pour TiH_2 ($\chi \gg 240.10^{-6}$ u.e.m./mole), la température de l'anomalie demeurant à 300°K.

b) Zr-H.

Comme on l'a dit plus haut, les mesures pour ce système étaient dispersées et contradictoires. Cet effet est dû à la présence, dans les échantillons les plus concentrés en hydrogène, d'une contribution ferromagnétique à la susceptibilité. La dissolution de l'hydrogène semble aller de pair avec la précipitation d'une phase ferromagnétique non identifiée. Cette phase se forme sûrement à partir du fer présent dans le zirconium ; nous avons donc été amenés à utiliser du zirconium de meilleure qualité ($Fe < 40$ ppm au lieu de 300 ppm). La dépendance de la susceptibilité avec le champ magnétique est dans ce cas nettement plus faible, ce qui indique bien une contribution ferromagnétique moins importante. L'extrapolation de χ ($1/H$) à champ infini fournit la contribution paramagnétique de la matrice (correction de Honda-Owen [22]). La précision sur la valeur extrapolée dépend bien entendu de l'importance de la dépendance en champ. Pour les échantillons contenant 300 ppm de fer, cette dépendance est telle :

$$\frac{\chi (H \approx 5000 \text{ G})}{\chi (H \infty)} \approx 10, \text{ qu'elle rend illusoire toute}$$

estimation de la valeur extrapolée χ_0 . Pour les échantillons contenant 40 ppm de fer, le rapport précédent est de l'ordre de deux à trois, ce qui permet d'obtenir χ_0 à 10 % près (fig. 7).

On a pu ainsi mesurer les susceptibilités χ_0 de cinq échantillons. Elles ne dépendent pas de la température dans les limites de la précision indiquée si on déduit un terme de Curie à basse température attribuable à des impuretés paramagnétiques.

Les valeurs obtenues de la sorte sont reportées dans le tableau IV. Ces valeurs sont plus faibles que celles mentionnées dans la littérature [10], [15], [16], mais les contributions ferromagnétiques sont souvent mal prises en compte, les teneurs en fer des échantillons utilisés étant fortes. Récem-

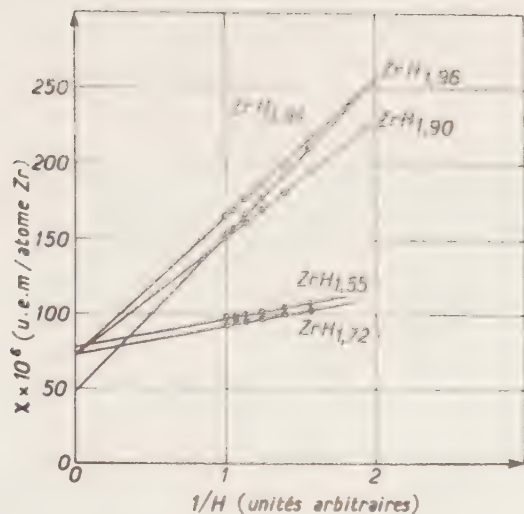


Fig. 7

Dépendance en champ de la susceptibilité magnétique des composés ZrH_x .

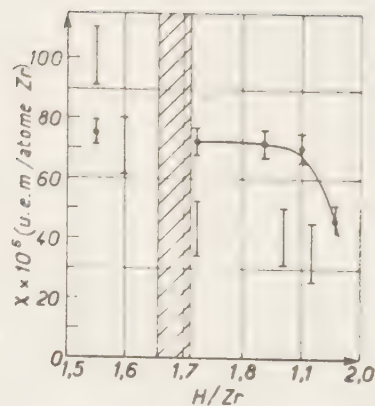


Fig. 8

Susceptibilité magnétique des composés ZrH_x .

□ : résultats de Andrievskii et al. [13]

■ : nos résultats.

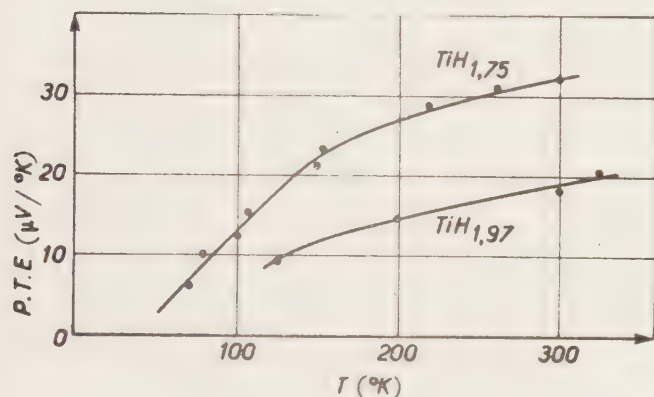


Fig. 10

Pouvoir thermoélectrique des composés ZrH_x .



Fig. 9

Pouvoir thermoélectrique des composés TiH_x .

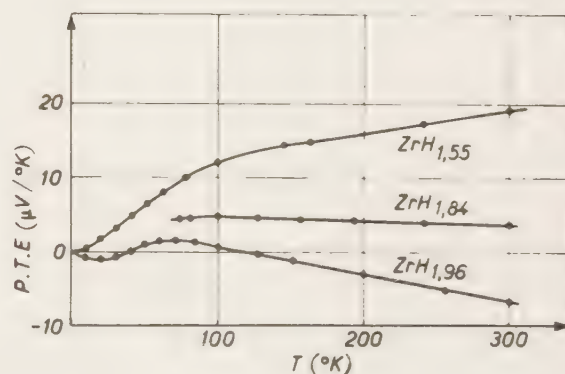


Fig. 11

Densité d'états pour les composés TiH_x .

a) Hydrure $TiH_{1.75}$ cubique à faces centrées

b) Hydrure $TiH_{1.97}$ quadratique à faces centrées, à 0°K

c) Variation de la densité d'états en fonction de la température pour $TiH_{1.97}$.

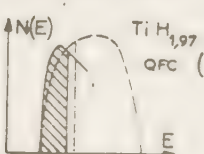
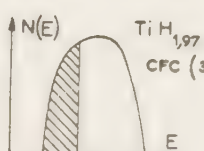
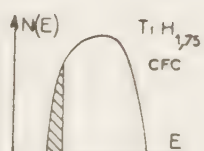
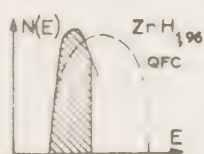
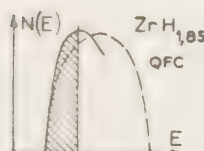
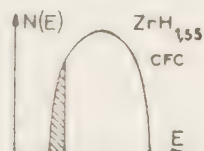


Fig. 12

Densité d'états pour les composés ZrH_x .

a) Hydrure $ZrH_{1.55}$ cubique à faces centrées

b) Hydrure $ZrH_{1.85}$ quadratique à faces centrées

c) Hydrure $ZrH_{1.96}$ quadratique à faces centrées.

ment, Andriesskii et al. [17] ont donné des valeurs comparables aux nôtres après avoir utilisé du zirconium contenant 160 ppm de fer.

Cette dernière est encore importante, ce qui explique sans doute qu'il trouve une dépendance de la susceptibilité avec le taux en hydrogène H/Zr différente de la nôtre (fig. 8).

Tableau IV - Susceptibilité magnétique des composés ZrH_x .

Echantillon	$\chi \times 10^6$ u.e.m./atome métallique
$ZrH_{1,55}$	76
$ZrH_{1,84}$	72
$ZrH_{1,84}$	71
$ZrH_{1,90}$	70
$ZrH_{1,96}$	47

3 - Pouvoir thermoélectrique et résistivité.

Les mesures ont été effectuées sur les échantillons utilisés en chaleur spécifique. Sur les figures 9 et 10, nous avons porté les P.T.E. des composés ZrH_x et TiH_x en fonction de la température. Les courbes obtenues sont presque linéaires au-dessus de 150°K, les pentes à la température ambiante étant respectivement (en $10^{-2} \mu V/^{\circ}K$) + 3, + 0,75, - 4 pour $ZrH_{1,55}$, $ZrH_{1,85}$, $ZrH_{1,96}$, + 5,3, + 4 pour $TiH_{1,75}$ et $TiH_{1,97}$. De façon générale, les P.T.E. sont forts quand on les compare à ceux des métaux purs ; positifs pour les phases cubiques, ils décroissent quand on passe aux phases quadratiques ; le P.T.E. devient même négatif pour le composé $ZrH_{1,96}$.

Comme nous l'avons dit au § 1, nous avons fait également quelques mesures de résistivité pour contrôler l'homogénéité de nos échantillons ; dans le cas des hydrures de zirconium, nous avons vérifié en particulier que le terme de la résistivité dû à la contribution des phonons et la résistivité résiduelle croissaient quand H/Zr décroît. Ces résultats confirment des expériences plus anciennes comme on le voit dans le tableau V.

Tableau V - Résistivité des hydrures de zirconium (en $\mu\Omega$ cm).

Echantillon	Résistivité totale ρ_T à 25°C	Résistivité résiduelle ρ_R	$\rho_T - \rho_R$ à 25°C	Référence
ZrH _{1,55}	68 66,8	44,5 41,8	23,5 25,0	nos résultats [18]
ZrH _{1,96}	24,0 22,0 22,0	5,5 4,0 5,0	18,5 18,0 17,0	nos résultats [18] [13]

•••

II - INTERPRETATION DES RESULTATS.

L'analyse des résultats exposés précédemment amène les commentaires suivants :

la chaleur spécifique présente un terme électronique assez fort, dont les variations avec le taux en hydrogène sont dans l'ensemble cohérentes avec celles du paramagnétisme de Pauli.

Le pouvoir thermoélectrique présente également des valeurs élevées.

les variations de ces trois grandeurs sont fortes lorsque le taux en hydrogène ou la structure cristalline varie.

On est donc conduit à admettre que ces composés, comme d'autres hydrures métalliques déjà étudiés [8], [23] présentent une bande étroite dérivant des états d du métal, dont la forme au voisinage du niveau de Fermi détermine la stabilité relative des phases cubiques et quadratiques. Pour déterminer cette forme, nous utiliserons, outre nos résultats, tous ceux obtenus antérieurement ; il nous faudra tenir compte de deux facteurs quand le taux en hydrogène varie :

la variation du remplissage de la bande.

la déformation de la bande liée au changement de symétrie cubique-quadratique et à la variation du rapport c/a de la phase quadratique.

Enfin, on interprètera les mesures de résistivité et de P.T.E. dans le modèle à deux bandes de Mott ; dans ce modèle, la diffusion des électrons S de conduction est gouvernée par la densité d'états d , qui est à peu de chose près la densité d'états totale.

Alors : ρ (résistivité) $\propto N(E_F)$

(1)

$$S \text{ (P.T.E.)} \propto \frac{d \log (E)}{d E} \Big|_{E=E_F} + \frac{dN(E)}{NdE} \Big|_{E=E_F}$$

dans la partie où le P.T.E. varie linéairement avec la température (à basse température interviennent des effets de phonon-drag) [24].

1 - Hydrure de titane.

Tout indique que dans la phase cubique, la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ augmente quand H/Ti croît ; la susceptibilité croît ainsi que la résistivité (de laquelle on a déduit le terme résiduel) [7] ; enfin $\frac{dS}{dT}$ est positif.

Par ailleurs, pour $TiH_{1,97}$, la valeur de la susceptibilité de la phase cubique extrapolée à 0°K est nettement supérieure à celle de la phase quadratique (fig. 6) ; l'abaissement de la symétrie cristalline s'accompagne d'une diminution de $N(E_F)$. Ceci semble indiquer la présence d'un pic de densité d'états au voisinage du niveau de Fermi : au delà d'un certain remplissage de ce pic, la phase cubique devient moins stable que la phase quadratique pour laquelle les états qui correspondent à ce pic sont au moins en partie répartis à des valeurs plus basses de l'énergie ; cette interprétation est du même type que celle qui est utilisée pour justifier les règles de Hume-Rothery et que celle qui est employée par Labbé et Friedel [25] dans l'étude des composés de la famille V_3Si , Nb_3Sn (dans ce dernier cas, la distorsion quadratique provoque la levée de dégénérescence par effet Jahn-Teller des états du pic).

Dans ce modèle, il existe une température au-dessus de laquelle la phase cubique redevient plus stable, à cause de l'existence du terme d'entropie, l'amplitude de la distorsion mesurée par l'écart à l'unité du rapport c/a étant d'autant plus grande qu'on s'éloigne de cette température. L'interprétation des propriétés thermiques de la phase quadratique devient de ce fait très délicate ; en effet, l'excitation thermique des électrons fait intervenir des états à un voisinage $k_B T$ du niveau de Fermi, mais, par ailleurs la courbe de densité d'états se déforme quand la température varie, ce qui introduit une dépendance implicite avec la température de grandeurs comme la susceptibilité magnétique ou le P.T.E. Cet effet est particulièrement important dans le cas de $TiH_{1,97}$ où la variation du rapport c/a est très rapide entre 100 et 300°K [1], et rend compte du signe positif des quantités $d\chi/dT$ et dS/dT ; ceci ne fait que traduire la continuité des grandeurs correspondantes χ et S à la transition quadratique-cubique (fig. 11).

Gesi et Takagi avaient proposé une interprétation du même type [7] quoique différente dans le détail ; ils n'ont pas tenu compte de la variation de la structure de bandes avec la température dans l'interprétation du signe de $d\chi/dT$. Par ailleurs, ils placent le niveau de Fermi au voisinage d'un minimum de densité d'états, situation a priori moins favorable pour rendre compte de la distorsion cristalline.

2 - Hydrure de zirconium.

On peut interpréter les propriétés de l'hydrure de zirconium de façon tout à fait analogue. Dans la phase cubique, le signe positif de $\frac{dS}{dT}$ indique que $\frac{dN}{dE} E = E_F > 0^*$.

Dans la phase quadratique, la densité d'états diminue fortement au voisinage de $H/Zr = 2$, ce qui conduit encore à associer le changement de symétrie au déplacement d'un pic de densité d'états.

Quand H/Zr varie, il faut tenir compte du remplissage de la bande et de sa déformation ; le raisonnement est analogue à celui fait précédemment à propos de la variation de la température. Dans les deux cas, on parcourt les domaines d'existence des phases.

Ici, cependant, la phase quadratique est stable à des températures plus élevées ; sous la pression atmosphérique, elle se dissocie vers $800^\circ C$ avant de se transformer. A cette stabilité supérieure à celle de la phase quadratique de TiH_2 est associé un rapport c/a nettement inférieur. Mc Quillan et Pessall [26] ont montré d'ailleurs l'existence d'hydrures mixtes quadratiques de titane et de zirconium dont le rapport c/a décroît quand le taux en zirconium croît. Ceci confirme l'analogie des deux systèmes, auxquels le système $Hf-H$ doit être également fort semblable.

On peut donc décrire qualitativement l'allure de la densité d'états en fonction de H/Zr en accord avec les résultats expérimentaux (fig. 12) : dans la phase quadratique, la densité d'états au niveau de Fermi décroît quand H/Zr croît, ainsi que le montrent les mesures de chaleur spécifique, de susceptibilité et de résistivité ; au voisinage de ZrH_2 , le rapport c/a varie très peu (cf fig. 3) ; on peut donc considérer que les différentes mesures, et le P.T.E. en particulier, reflètent le remplissage d'une bande qui ne se déforme presque plus, le P.T.E. négatif de $ZrH_{1,96}$ correspondant bien à $\frac{dN}{dE} < 0$.

°°°

Pour $H/Zr < 2$, on pourrait penser que la variation du P.T.E. va surtout dépendre du fort terme de résistivité résiduelle ρ_R dû aux lacunes en hydrogène. En fait, l'examen des courbes des figures 9 et 10 montre que les P.T.E. pour les phases cubiques $ZrH_{1,55}$ et $TiH_{1,97}$ sont comparables alors que les stoechiométries sont très différentes. Ceci s'explique si on remarque qu'on doit également avoir $\rho_R \propto N(E)$; dans ces conditions la formule (1) reste valable.

CONCLUSION.

L'étude précédente montre que la nature des phases des hydrures de titane et de zirconium riches en hydrogène est étroitement corrélée avec leur structure électronique. Pour ces composés, le niveau de Fermi est situé dans une bande étroite dérivant certainement des états d du métal ; la distorsion de la phase cubique est reliée à la forme de la courbe de densité d'états au voisinage du niveau de Fermi, que nous avons essayé de décrire. Une analyse plus fine nécessiterait un calcul de bandes afin de préciser en particulier la symétrie des états au niveau de Fermi. La connaissance de la surface de Fermi serait également nécessaire pour interpréter les mesures d'effet Hall [17], [27], qui indiquent elles aussi un comportement nettement différent d'une phase à l'autre : le coefficient de Hall est positif en phase cubique et négatif en phase quadratique.

° ° °

REMERCIEMENTS.

Les auteurs tiennent à remercier C.H. DE NOVION (C.E.A., Fontenay-aux-Roses) qui a effectué les mesures de susceptibilité magnétique à haute température, ainsi que Monsieur le Professeur J. FRIEDEL pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] H.L. YAKEL - Act. Cryst. 11, 46, (1958).
- [2] S.S. SIDHU, LEROY BEATON, D.D. ZAUBERIS - Act. Cryst. 9, 607, (1956).
- [3] G.G. LIBOWITZ - Acta Met. 6, 133, (1958).
- [4] B. STALINSKI, C.K. COOGAN, H.S. GUTOWSKY - J. Chem. Phys. 34, 1191, (1961).
- [5] R.C. FRISCH, R.A. FOHMAN - J. Chem. Phys. 48, 11, (1968).
- [6] B. STALINSKI, Z. BISCANSKI - Bull. Acad. Polon. Sci., 8, 5, 243, (1960).
- [7] K. GESI, Y. TAKAGI - International Symposium on Compounds of Interest in Nuclear Technology, WABER, CHIOTTI, MINER, (1964).
- [8] F. DUCASTELLE, R. CAUDRON, P. COSTA - A paraître, (1969). (Voir Première Partie).
- [9] A.D. Mc QUILLAN - Proc. Roy. Soc. (London), 204, 309, (1950).
- [10] B. STALINSKI - Zeszyty Naukowe Politechniki Wroclawskiej Chemia 4, 25, (1957).
- [11] L. ESPAGNO - Thèse, Paris, (1960).
- [12] S.S. SIDHU, N.S. SATYA MURTHY, F.P. CAMPOS, D.D. ZAUBERIS - Non stoichiometric Compounds. Advances in Chemistry Series 39, p. 87, American Chemical Society, Washington, (1963).
- [13] V.I. SAVIN, R.A. ANDRIEVSKII, Y.E.B. BOYKO, R.A. LYUTIKOV, Fiz. Met. 24, 4, 636, (1967).
- [14] R.K. EDWARDS, E. VELICKIS, J. Phys. Chem. 66, 1657, (1962).
- [15] J. FITZWILLIAM, A. KAUFMAN, C. SGUIRE - J. Chem. Phys. 9, 678, (1941).
- [16] A.D. Mc QUILLAN - Phase Stability in Metals and Alloys, Mc Graw-Hill, (1967), p. 375.
- [17] R.A. ANDRIEVSKII, E.B. BOIKO, R.B. IOFFE - Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskii Materialy 3, 9, 1591, (1967).
- [18] P.W. BICKEL, T.G. BERLINICOURT - Phys. Rev. 119, 5, 1603, (1960).
- [19] J.W. CHRISTIAN, J.P. JAN, W.B. PEARSON, I.M. TEMPLETON - Proc. Roy. Soc. (London), A 245, 213, (1958).
- [20] H.E. FLOTOW, D.W. OSBORNE - J. Chem. Phys. 34, 4, 1418, (1961).
- [21] M. SAKAMOTO - J. Phys. Soc. Japan, 19, 10, 1862, (1964).

BIBLIOGRAPHIE (suite).

- [22] K. HONDA, M. OWEN - Ann. Phys. Lpz. 32, 1048, (1910), 37, 657, (1912).
- [23] D.W. JONES, N. PESSALL, A.D. Mc QUILLAN - Phil. Mag. 6, 455, (1961).
- [24] N.F. MOTT, H. JONES - The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Dover Publications, Inc., New-York, (1958).
- [25] J. LABBE, J. FRIEDEL - J. Phys. 27, 153, (1966).
- [26] A.D. Mc QUILLAN, N. PESSALL - Act. Cryst. 14, 1287, (1961).
- [27] K. GESI, Y. TAKAGI, T. TAKEUCHI - J. Phys. Soc. Japan, 18, 306, (1963).
- [28] P.W. BICKEL - U.S.A.E.C. Report N° NAA-SR-4173, (1960).
- [29] Metal Hydrides, W.M. MUELLER, J.P. BLACKLEDGE, GG. LIBOWITZ - Academic Press, New-York, London (1968).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé :

ORSAY, le 30 avril 1970.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. POITOU

